

## <資料>溶銑予備処理(Ⅰ)：脱珪処理プロセス

著者	井上 亮，水渡 英昭
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	40
号	1
ページ	87-102
発行年	1984-09-25
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32861">http://hdl.handle.net/10097/32861</a>

# 溶銑予備処理 (I)

## 脱珪処理プロセス†

井 上 亮\* 水 渡 英 昭\*

Hot Metal Pretreatment (I) Desiliconization Process.

By Ryo INOUE and Hideaki SUITO.

### 1. 緒 言

現在、鉄鋼業において高い連続铸造比率および取鍋精錬を行う必要のために、転炉吹錬の終点温度を高める必要が生じ、転炉での脱りんが困難になっている。また低りん鋼需要に対して従来の転炉法では CaO 濃度および酸化鉄濃度の高いスラグを用いたダブルスラグ法が用いられていたが、この方法では石灰、酸素および耐火物コストの増大、鉄歩留りの低下が問題となっている。さらに発生スラグの再利用の問題も解決されていない。

エネルギーおよび資源にとって最も経済的な製鋼プロセスについての研究から予備脱珪処理を行うことによって、転炉では少ない石灰量で高い塩基度を得るスラグミニマム化が進められている。脱硫のほかに脱珪、脱りんも予備処理過程で行い、転炉は単なる脱炭炉とする機能分化によって低りん、低硫鋼が容易に得られ製鋼コストの低減が可能となった。溶銑予備処理を行うことにより、銑鉄中のりん、硫黄への特別な配慮が不要となるので鉄鉱石を使い分ける必要がなくなり高炉の経済性が向上することになる。

著者らは溶銑予備処理に関する従来の研究について

- 〔I〕 脱珪処理プロセス
- 〔II〕 フラックスの反応特性とその熱力学的性質
- 〔III〕 実験室規模での研究
- 〔IV〕 工業的規模での研究

上記〔I〕～〔IV〕の項目について文献を集録した。本稿は、脱珪処理に関する従来の研究について実操業規模の報告を中心にまとめたものである。

### 2. 溶銑脱珪の位置づけ

平炉において銑鉄中の Si 濃度が高い場合にはスラグ量が増加し、生産速度に影響をおよぼすことが、すでに1940年に指摘されている<sup>1)</sup>。さらに精錬時間およびスラグ量の増加によってフレームからメタルへの伝熱が減少し燃料比が上昇すること、および反応容器の損耗量が多くなることが報告されている。塩基性ペッセマー転炉操業においては銑鉄中の Si 濃度が高いことによって吹錬中スロッピングが起り、生産性、作業性が低下することが知られていた。

銑鉄中の Si は LD 転炉において冷鉄源（スクラップ）比率を高めるための重要な熱源であると考えられていた。転炉での脱りんには一定のスラグ量が必要であり、溶銑中の Si が吹錬中に酸化されてできる SiO<sub>2</sub> はこのためのスラグ成分であると同時に、生成したスラグの融点を低下

†昭和59年6月6日受理

\*東北大学選鉱製錬研究所

1) Chater, W. J. B. ; Charles, J. A. : JISI, **191** (1959), 319.

させ、石灰の滓化率を上昇させることに寄与する。しかし、 $\text{SiO}_2$  が多量に生成することによって石灰原単位、鉄歩留りの低下、耐火物の溶損あるいは熱損失が問題となり、多量に発生する製鋼スラグの再利用も大きな課題であった。

溶銑脱珪の必要性は古くから論じられていたが、最近エネルギーおよび資源にとって最も経済的なプロセスに関する研究<sup>2)</sup> が活発に国内でなされている。現在、転炉操業における冷鉄源比率が低いため、その熱源は溶銑中の炭素のみで十分であり、溶銑中の Si 濃度を下げることによって脱りんに必要な石灰量の低減が可能となり、製鋼プロセス全体での石灰原単位の減少に寄与することが確められた。さらに転炉スラグ処理が容易になっている。

平炉操業において平炉より前の段階で安く、迅速に不純物を除去したいという要求があった<sup>3)</sup>。その他に平炉製鋼での負担を低減する目的から、溶銑段階での脱りんはすでに1890年に注目されていた<sup>4)</sup>。近年、高品質な鋼材の要求とコスト低減のために溶銑予備処理が注目され、ソーダ系フラックス、または石灰系フラックスを用いた研究が報告されている。溶銑予備処理において溶銑中の初期 Si 濃度を低くすることにより、脱りん脱硫反応のためのフラックスが消費されず、少量のフラックスで高いスラグ塩基度が得られることから、脱りんおよび脱硫に効果があり処理が安定することが知られている。

脱珪処理後の Si 濃度の目標値は溶銑予備脱りん工程において Si 濃度が低いほど少量の脱りん用フラックスで効率よく製錬できるために、処理後の Si 濃度を 0.20% 以下<sup>5)</sup>、0.15%<sup>6)</sup>、0.1~0.15%<sup>7)</sup> あるいは 0.1% 以下<sup>8)</sup> にすべきであると報告されている。溶銑予備脱りんを考えずに転炉内で酸素の上吹きにより脱珪処理を行った実験からは 0.20% 以下で脱炭が開始するため 0.20% を目標にしている<sup>9)</sup>。

溶銑脱りんを行わずに転炉で吹錬する場合、転炉操業における全コストと溶銑中 Si 濃度の関係を計算により求めると、転炉吹錬の終点温度が 1,610°C の低温出鋼では 0.20%、1,700°C の高温出鋼では吹錬の安定性を考えて 0.40% が最適 Si 濃度であると報告されている<sup>10)</sup>。また、溶銑脱りんを含むプロセスでは脱珪処理後の Si 濃度が低いほど良いと考えている。しかし、低 Si 銑をソーダ灰処理した実験では  $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度の上昇によるスラグの固化が認められている<sup>11)</sup>。石灰系フラックスによる溶銑脱りん実験では低塩基度でもスラグ中の酸化鉄濃度を上げることにより脱りんが可能であり、短時間で脱りん処理を行う場合は、高い脱りん率を目指して高塩基度スラグとするよりも、反応速度を考慮して完全熔融するような低塩基度スラグとした方が有利との考え方から、脱珪処理を行わずに脱りんを行った報告もある<sup>12)</sup>。溶銑脱りん処理を行わない場合、転炉でのスラグの滓化向上の立場から、脱珪処理における Si 濃度には最適値があると思われる。

2) 栗栖 敬, 田代 清, 恵藤文二, 伊藤幸良, 佐藤信吾, 河内雄二, 大久保静雄: 鉄と鋼, **65** (1979), S735.

3) Shanahan, C. E. A.: *The Physical Chemistry of Steelmaking*, ed. by J. F. Elliott, (1956), 136.

4) Davies, E: JISI, **197** (1961), 271.

5) 上仲俊行, 高見満矩, 菅原孝幸, 小池幸造, 池田修, 堀 隆一: 鉄と鋼, **68** (1982), S132.

6) 阿部幸弘, 山口一成, 野瀬正照, 楯 実生, 古川高司, 永田俊介: 鉄と鋼, **69** (1983), S902.

7) 田中 功, 村上昌三, 佐藤宣雄, 井下 力, 矢動丸成行, 井ノ口和好, 佐々木健一: 鉄と鋼, **69**(1983) S958.

8) 山瀬 治, 小倉英彦, 半明正之, 宮脇芳治, 山田健三, 宮下芳雄: 鉄と鋼, **68** (1982), S947.

9) 伊藤幸良, 岡島忠治, 河内雄二, 桑原達朗, 岩田健雄, 高橋紀夫: 鉄と鋼, **62** (1976), S79.

10) 野見山寛, 市川 浩, 丸川雄浄, 姉崎正治, 植木弘満: 鉄と鋼, **69** (1983), 1738.

11) Haastert, H. P.; Köhler, E.; Schürman, E.: *Stahl u. Eisen*, **83** (1963), 204.

12) 佐々木寛太郎, 大喜多義道, 池田隆果, 岡寄 卓, 松尾 享, 川見 明: 鉄と鋼, **63** (1977), 1801.

### 3. 処理方法

第 1 表は実操業規模での溶銑脱珪の処理方法についてまとめたものである。脱珪剤を添加する位置、あるいは脱珪処理を行う場所は、大別して高炉溶銑樋、トピードカー、溶銑鍋、および製鋼炉に分けられる。

#### 3.1 高炉溶銑樋

高炉溶銑樋において高炉スラグを分離後、脱珪剤を連続的に添加して脱珪が行われる。高炉スラグを分離後、直ちに固体酸化鉄を添加すると、脱珪反応は溶銑のもつ位置エネルギーのみによる攪拌で段差部のみで進行し、その後は起こらないので、高炉溶銑樋終点部において脱珪スラグを排滓する方法がある<sup>5), 17)~19)</sup>。この段差がない場合、あるいは段差があってもその段差後に固体酸化鉄を添加すると脱珪反応は徐々に進行する。さらに溶銑樋から傾注樋への落下エネルギーによる攪拌によって脱珪反応は大きく進行する<sup>13)</sup>。溶銑樋中に湯溜り部を設け、溶銑表面直上に設置されたランスから空気をキャリアーガスとして酸化鉄を高速で吹き付けることにより脱珪反応が著しく進むと報告されている<sup>14)</sup>。

高炉溶銑樋終点部で固体脱珪剤を添加した場合<sup>6), 7), 10), 16), 20)~24)</sup>、溶銑樋から傾注樋への落下およびその後のトピードカーへの落下によって脱珪剤の攪拌効果が高まり、それぞれの場所で脱珪反応が進行する<sup>23)</sup>。空気により酸化鉄を吹き付け攪拌エネルギーを大きくする方法も用いられており<sup>10), 16), 20), 21)</sup>、脱珪剤の反応効率（脱珪反応  $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$  に用いられた酸素の全供給酸素に対する割合で脱珪酸素効率とも呼ばれている）が上昇すると述べられている<sup>16)</sup>。出銑速度が高くなるほど傾注樋での攪拌が強くなり、脱珪率は上昇する<sup>23)</sup>。

高炉溶銑樋における脱珪処理は装置が簡便で処理時間を短くできるという利点がある。溶銑温度の降下が大きい<sup>16), 34)</sup>と報告されているが、脱珪処理による温度低下はほとんどないという結果も報告されている<sup>13), 20)</sup>。

#### 3.2 トピードカー

##### i) Injection 法

窒素により固体脱珪剤を injection する方法<sup>10), 25)~30)</sup>は高炉溶銑樋におけるよりも脱珪剤の反応効率が優れている<sup>10)</sup>が、溶銑中の Si 濃度が低い場合はほぼ同等と述べられている<sup>28)</sup>。窒素と酸素の混合ガスを用いて injection した場合、ガス中の酸素濃度の上昇に伴って脱珪反応効率は上昇する<sup>29)~31)</sup>が、これは酸素富化による酸素自体の反応効果の他に、鉄鉱石の滓化促進および攪拌力の増加などによるものであると論じている<sup>29)</sup>。ガス中の酸素濃度が低いと温度が低下し、鉄鉱石の滓化が不十分となり、スラグ中の酸化鉄量が増加してスラグ-メタル界面でメタル中の炭素との反応による CO がスロッピングを誘発する原因となる<sup>30)</sup>。

13) 梶川脩二, 中谷源治, 中村博己, 小倉英彦, 山田健三, 岩崎克博: 鉄と鋼, **68** (1982), S945.

14) 梶川脩二, 大槻 満, 中村博己, 小倉英彦, 山田健三, 岩崎克博: 鉄と鋼, **68** (1982), S 946.

15) 岩崎克博, 山田健三, 大槻 満, 中村博己: 鉄と鋼, **69** (1983), S 132.

16) 松本敏行, 篠原幸一, 福武 剛, 栗原淳作, 板谷 宏: 鉄と鋼, **69** (1983), S 901.

17) 大西稔泰, 高木 弥, 山地 保, 勝田順一郎, 松本 洋, 彦坂明秀: 鉄と鋼, **68** (1982), S 948.

18) 成田貴一, 牧野武久, 松本 洋, 彦坂明秀, 勝田順一郎: 鉄と鋼, **69** (1983), 1722.

19) 上仲俊行, 高見満矩, 堀 隆一, 落合勇司: 鉄と鋼, **69** (1983), S 130.

20) 水野 豊, 重盛富士夫, 乙幡徹也, 千賀喜昭, 南之園信竹, 紫富田浩: 鉄と鋼, **69** (1983), S 896.

21) 丸川雄浄, 池宮洋行, 植木弘満, 原田幸一, 村上陽一, 宮木謙佑: 鉄と鋼, **69** (1983), S 131.

22) 阿部幸弘, 奥田康介, 梅津善徳, 久米正一, 中村 展, 土岐正弘: 鉄と鋼, **68** (1982), S 133.

23) 阿部幸弘, 奥田康介, 榎 実生, 古川高司, 中森 孝, 永田俊介, 稲富俊隆: 鉄と鋼, **69** (1983), S 903.

24) 望月志郎, 矢野武二, 藤原和司, 木村健吾, 竹下博喜: 鉄と鋼, **68** (1982), S 949.

第 1 表 脱 珪 処 理

処 理 場 所	フ ラ ッ ク ス 種 類	フ ラ ッ ク ス 量	フ ラ ッ ク ス 添 加 方 法	$\Delta Si$
高 炉 溶 銑 樋	ミルスケール	11~25kg/t	振動フィーダー方式の上部添加	0.08~0.3%
	ミルスケール	20~30kg/t	空気による吹付け	0.2 ~0.3
	ミルスケール+転炉風砕スラグ		空気による吹付け	
	焼結鉱, 焼結ダスト, ミルスケール	4~44kg/t	上部添加または空気による吹付け	
	ミルスケール	10~35	ダブルスキナー方式で上部添加	0.07~0.2
	スケール, ペレット, 焼結鉱, 鉱石 + 蛍石		ダブルスキナー方式で上部添加	0.1 ~0.4
	焼結鉱炉前節下	7~32kg/t	上部添加	0.1 ~0.5
	焼結鉱 or マンガン鉱石 + 生石灰	10~36kg/t	リードガンによる吹付け	0.05~0.3
	ミルスケール		上部添加	0.3
	ミルスケール+生石灰 or 転炉二次精錬スラグ		上部添加	
高炉溶銑樋終点部	砂鉄+転炉二次精錬スラグ	25~30kg/t	上部添加	0.25~0.35
	ミルスケール, 粉焼結鉱 + 転炉スラグ	0.1~0.7kg/t・min		
トピードカー	焼結鉱粉	8~45kg/t	N <sub>2</sub> による吹き込み	0.1 ~0.4
	焼結鉱粉+O <sub>2</sub>	最大400kg/min+ 最大50Nm <sup>3</sup> /min	N <sub>2</sub> による吹き込み, O <sub>2</sub> 上吹き	0.4
	砂鉄+石灰	砂鉄は9~17kg/t	ガスによる吹き込み	0.1 ~0.3
	ミルスケール or 焼結鉱	15~23kg/t	N <sub>2</sub> による吹き込み	
	O <sub>2</sub>	35~40Nm <sup>3</sup> /min	上吹き, N <sub>2</sub> による攪拌	
溶 銑 鍋	鉄鉱石(50~90%)+CaO(10~50%) + O <sub>2</sub>		(O <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> )による吹き込み	
	ミルスケール+O <sub>2</sub>		上部添加, O <sub>2</sub> 上吹き, N <sub>2</sub> による攪拌	
	焼結鉱粉		N <sub>2</sub> による吹き込み	
	焼結鉱		上部添加, N <sub>2</sub> による攪拌	
	O <sub>2</sub>	3.3~17Nm <sup>3</sup> /min	(O <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> ) による吹き込み	0.1 ~0.5
	スケール or 焼結鉱	10~38kg/t	上部添加, 機械攪拌	0.2 ~0.5
	スケール(80%)+CaO(15%)+CaF <sub>2</sub> (5%)	38.5kg/t	N <sub>2</sub> による吹き込み	0.4 ~0.6
樋型炉内脱珪槽	O <sub>2</sub>		上吹き, N <sub>2</sub> による底吹攪拌	
	CaO+スケール+CaF <sub>2</sub> +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +O <sub>2</sub>		N <sub>2</sub> による吹き込み, O <sub>2</sub> 上吹き	0.3
転 炉	CaO+鉄鉱石+O <sub>2</sub>		上部添加, O <sub>2</sub> 上吹き	0.2 ~0.3
	O <sub>2</sub>	180Nm <sup>3</sup> /min	上吹き	0.35

## 法（実 操 業 規 模）

$\eta_{Si}$	$\Delta C/\Delta Si$	最終スラグ塩基度	泡立ち現象	温 度	時 間	Ref.	
50%		0.5~1.0	有		8 min	13	鋼管福山(1982)
30~75		0.3~1.0				14	" (1982)
						15	" (1983)
10~60						16	川鉄水島(1983)
7~40		0.1~1.0				17, 18	神鋼中研(1983)
30~65						5, 19	神鋼加古川(1983)
40~95	0.3~1.5		無	°C		20	住金和歌山(1983)
50~60	0.7	0.4~0.6		1,450~1,500		10, 21	住金鹿島(1983)
≥50						7	新日鉄八幡(1983)
40~90		0.7~2.0	有			22	新日鉄君津(1982)
		1.8				6, 23	" (1983)
≥30		≤1.3	有			24	新日鉄大分(1982)
75~80	0.3	0.4	無			10, 21, 25	住金鹿島(1979, 1983)
80						26	" (1982)
50~90		0.6~1.0				27	新日鉄堺(1983)
15~45						28	神鋼加古川(1983)
10~30							
25~65		0.5~1.9			15~20	29, 30	川鉄技研(1981, 1982)
		0.6~1.1				31	川鉄水島(1983)
5~50		≤1.2				8	鋼管福山(1982)
90							
40~50		0.2~0.3				10, 21	住金鹿島(1983)
50~65	0.5~0.8	≤0.1	有		58	32	新日鉄室蘭(1983)
35~70		≤0.1				33, 34	" (1981)
				1,400~1,430	10	18	神鋼中研(1983)
20~42	0.3~1.0	≤1.2					
		1.5				35	" (1981)
		0.3	有	1,300~1,320		36, 37	新日鉄3研(1979, 1983)
	0.3				2	9	新日鉄室蘭(1976)

## ii) 酸素上吹き法

窒素を吹き込んで浴を攪拌しながら、酸素を上吹きする方法<sup>28)</sup>ではランス操作により酸素とメタルの衝突面積を大きくすることで脱珪反応効率を上昇させることはできるが、窒素による固体酸化剤 injection 法と比べ、溶銑表面のスラグの酸化度が上昇しないため、脱珪反応効率は低い。しかし、脱炭が促進されると同時に炉内での CO 二次燃焼比率が高いため、昇温しながらの脱珪が可能であると論じられている。

溶銑に酸素を上吹きして脱珪挙動を調査した実験室規模での研究<sup>1)</sup>において、溶銑中の Si 濃度が 1.8 % 以上と高い場合には流速を低くして酸素を吹いた方が脱珪酸素効率は高く、Si 濃度が低くなるにつれて酸素流速を高めると脱珪には望ましいが脱炭量も大きくなると報告している。

## 3.3 溶 銑 鍋

## i) Injection 法

酸素を injection する方法<sup>32)</sup>では、スプラッシュ発生等の制約から酸素供給速度を高くすることができなかったため、脱珪反応速度は遅くなっているが、これにより、低 Si 濃度 (0.10 %) まで酸素供給量に対応して脱珪が進行すると報告されている。脱珪酸素効率は窒素で攪拌しながら酸素上吹きを行うよりも良く、機械攪拌しながら固体酸化鉄を添加する方法と同程度となるが、脱 Mn 量は少なくなっている。ランスの浸漬深さを大きくすることにより反応火点の静鉄圧が増大するため、ガス生成反応である脱炭反応は抑制されると論じている。この方法は固体酸化鉄添加と組合せることにより温度コントロールが可能である。

レードル内で窒素を用いて固体脱珪剤を injection する方法<sup>10), 18)</sup>は、種々の脱珪処理法の中で最も良い脱珪反応効率を示す<sup>10)</sup>。脱炭量は静鉄圧によって CO ガス発生が抑えられるため少ない。脱 Mn 量は固体酸化鉄のみを用いての種々の脱珪処理法の中で最も少ない結果が得られている。これは injection 法では反応界面積の飛躍的な増大によって反応速度が著しく大きくなり<sup>18)</sup>、スラグーメタル間での脱珪反応が促進されるためである<sup>10)</sup>。スラグ中の全鉄濃度は約 5 % 以下<sup>10), 18)</sup>と低い、これは浮上したスラグも脱珪反応に関与したことを表わしている<sup>18)</sup>。

## ii) 酸素上吹きおよび上部添加法

窒素を底吹きして浴を攪拌しながら酸素を上吹きした実験において、トピードカーの場合と同様にハードブローの方がソフトブローよりも脱珪酸素効率は高く<sup>35)</sup>、ハードブローによってトピードにおける<sup>28)</sup>と同程度の値となっている。窒素による攪拌において酸素の代りに酸化鉄を添加すると<sup>10), 34)</sup>攪拌力が弱いために、高炉樋終点部に酸化鉄を添加して落下エネルギーにより攪拌を行うよりも低い脱珪酸素効率となる<sup>10)</sup>。脱炭量は少ない<sup>34)</sup>が、脱 Mn 量、脱 Ti 量が多い<sup>10)</sup>。機械攪拌と同程度の値を得るためには窒素による攪拌の脱珪処理で酸化鉄添加速度を下げる必要がある<sup>34)</sup>、処理時間は長くなる。

25) 平原弘章, 山崎 勲, 城田良康, 林田啓造: 鉄と鋼, **65** (1979), S 221.

26) 丸川雄浄, 山崎 勲, 姉崎正治, 藤田清美, 池宮洋行, 高橋 明: 鉄と鋼, **68** (1982), S 1027.

27) 茨城哲治, 岩本 実, 磯上勝行, 有馬慶治, 本多通保, 久保田達之: 鉄と鋼, **69** (1983), S 895.

28) 喜多村実, 伊東修三, 松井秀雄, 木村雅保, 遠藤 勝, 辻 昭教: 鉄と鋼, **69** (1983), S 134.

29) 小沢三千晴, 岡野 忍, 松野淳一, 大森 尚, 橋 林三, 藤山寿郎: 鉄と鋼, **69** (1981), S 930.

30) 岡野 忍, 小沢三千晴, 野崎 努: 日本金属学会会報, **21** (1982), 546.

31) 永井 潤, 大西正之, 中井一吉, 藤山寿郎, 三崎規生: 鉄と鋼, **69** (1983), S 137.

32) 河内雄二, 前出弘文, 神坂栄治, 佐藤信吾, 井上 隆, 名木 稔: 鉄と鋼, **69** (1983), 1730.

33) 伊藤幸良, 佐藤信吾, 河内雄二, 高橋紀夫, 奥山 登: 鉄と鋼, **65** (1979), S 736.

34) 伊藤幸良, 佐藤信吾, 河内雄二: 鉄と鋼, **67** (1981), 2675.

35) 成田貴一, 牧野武久, 松本 洋, 彦坂明秀, 大西稔泰, 高木 弥, 勝田順一郎, 佐々木真敏: 鉄と鋼, **67** (1981), S 183.

### 3.4 その他の反応容器

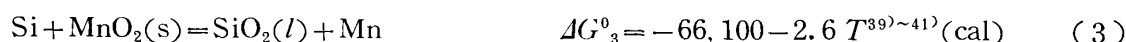
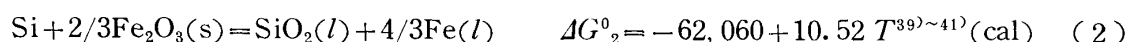
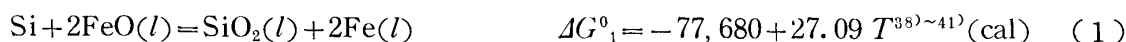
樋型連続精錬炉内を脱珪槽と脱りん槽に分離し、脱珪槽において石灰と鉄鉱石を添加しながら酸素上吹きを行い向流精錬を行っている<sup>36),37)</sup>。脱珪反応は脱珪槽長さの1/2程度で大部分が終了したと報告されている<sup>36)</sup>。

転炉において酸素吹きによる脱珪後排滓して脱りんを行う実験が行われ、脱珪段階での脱りん反応はほとんど進行しないと述べられている<sup>9)</sup>。

## 4. 脱珪反応の諸因子

### 4.1 脱珪反応

脱珪処理に用いられるミルスケール(FeO)、焼結鉱(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、マンガン鉱石(MnO<sub>2</sub>)と鉄中のSiとの反応の標準生成エネルギー $\Delta G^0$ はそれぞれ(1)~(3)式で表わされる。



ここでSi, Mnはそれぞれ鉄中に溶解したSiおよびMnを表わす。また、酸素と直接反応する反応の $\Delta G^0$ は(4)式で与えられる。



### 4.2 脱珪剤

脱珪剤は酸素源である主剤と塩基度調整・スラグの流動性改善のための副材に分けることができる。

#### i) 主 剤

主剤として従来用いられているものは、鉄鉱石、ペレット、焼結鉱、ミルスケール、砂鉄およびマンガン鉱石などの固体酸化物と気体酸素である。

高炉樋終点部における酸化鉄のみの脱珪剤添加の結果からは焼結鉱、焼結鉱粉およびミルスケールの間で脱珪酸素効率に差は認められない<sup>16),24)</sup>が、スラグのフォーミングを抑えるためにはミルスケールの方が良いと言われている<sup>24)</sup>。砂鉄を用いても脱珪酸素効率は同じになっている<sup>6)</sup>。窒素をキャリアーとして酸化鉄を injection する実験においても、焼結鉱よりもFeO含有率の高いミルスケールの方が若干脱珪酸素効率は高くなっているが、その間の有意差は認められていない<sup>28)</sup>。

しかし、溶銑鍋で機械攪拌を行った場合にはミルスケールの方が焼結鉱よりも脱珪酸素効率は

36) 山本里見, 藤掛陽蔵, 松尾輝夫, 梶岡博幸, 吉井正孝, 坂口庄一: 鉄と鋼, **65** (1979), S 732.

37) 山本里見, 石川英毅, 藤掛陽蔵, 吉井正孝, 坂口庄一, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **69** (1981), 1585.

38) Elliott, J. F.; Gleiser, M.; Ramakrishna, V.: *Thermochemistry for Steelmaking*, Vol II (1963) [Addison Wesley Pub. Co., Reading Mass.]

39) Turkdogan, E. T.: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, (1980) [Academic Press]

40) Kubaschewski, O.; Alcock, C. B.: *Metallurgical Thermochemistry*, 5th ed. (1979) [Pergamon Press]

41) Sigworth, G. K.; Elliott, J. F.: *Metal Science*, **8** (1974), 298.



高くなっている<sup>34)</sup>。これはミルスケールは  $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$  の還元反応であるのに対し、焼結鉱では  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$  の反応であり、この際、還元速度は  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} > \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$  と考えられることから、酸素供給量が同じでも実際の酸素供給速度は焼結鉱の方が大きく、炭素、マンガンも酸化して脱珪に消費される酸素量が減少したためと考えている<sup>34)</sup>。また、高炉樋脱珪において同時におこる脱 Mn 反応は焼結鉱よりもミルスケールを添加した場合に顕著であると報告されている<sup>16)</sup>。酸化鉄中の水分は高炉樋脱珪において温度への影響はないと報告されている<sup>19)</sup>。

高炉溶銑樋終点で石灰を混合したマンガン鉱石粒を空気で吹き付けた脱珪実験<sup>10), 21)</sup> では石灰を同程度含む焼結鉱による処理に比べ、初期 Si 濃度の影響をあまり大きく受けずに、低 Si 濃度領域まで高い脱珪酸素効率を得られている。その Si 濃度依存性はトピードカーでの窒素による焼結鉱粉 injection とほぼ同じである。この理由としてはスラグ中の (MnO) がスラグ融点を下げたこと、および (MnO) が塩基として作用し (SiO<sub>2</sub>) の活量を低下させたことを考えている<sup>10)</sup>。脱珪量に対応して溶銑中の Mn 濃度は上昇しており、Mn の還元率は 40~60% になっている。るつぼ実験において、マンガン鉱石を 47.5% 含む マンガン鉱石+CaO+CaF<sub>2</sub> の混合フラックスによる脱珪速度は ミルスケール+CaO+CaF<sub>2</sub> の混合フラックスによるよりも大きく、同時に脱硫が起こり、Mn の還元率は 90% 以上に達している<sup>24)</sup>。しかし、マンガン鉱石のみの添加では Mn の還元は起こらないと報告されている<sup>42)</sup>。

酸素を上吹きすることにより脱珪酸素効率は増加せず<sup>28), 35)</sup>、脱炭が促進される<sup>1), 28)</sup>と同時に炉内の CO 二次燃焼比率が高いため、昇温しながらの脱珪が可能となる<sup>28)</sup>。酸素のみの injection<sup>32)</sup> では反応火点における静鉄圧によってガス発生反応である脱炭反応が抑制され、脱炭量は少なくなっている。また反応火点で脱珪反応と同時に FeO, MnO が生成し、浮上過程で Si を酸化することにより脱珪反応がさらに進行すると考えている<sup>43)</sup>。酸化鉄を酸素で injection することにより、鉄鉱石の滓化が促進されて、これに酸素自体の反応が加わり、脱珪反応が進行すると推論している<sup>29)</sup>。酸素の injection 法は著しい脱炭なしに温度を上げることが可能である。また、固体酸化物の場合、脱珪剤としての溶解性の点から粒度が反応効率に影響すると報告されている<sup>19)</sup>のに対し、酸素はその配慮を必要としない。

固体酸化物、あるいは気体酸素のどちらを用いるかは脱珪処理に続く製鋼プロセスによって決定されるべきものとする。

## ii) 副 剤

従来副剤として用いられているものは CaO<sup>10), 21), 26), 27), 29)~31), 36), 37)</sup>、CaO+CaF<sub>2</sub><sup>18)</sup>、CaO+CaF<sub>2</sub>+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>35)</sup>、転炉スラグ<sup>15), 24)</sup>、転炉二次精錬スラグ<sup>6), 22)</sup>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>34)</sup>および CaF<sub>2</sub><sup>17), 19)</sup>などである。

CaO, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 転炉スラグ、転炉二次精錬スラグを用いる主目的は塩基度調整のためである。酸素あるいは酸化鉄のみの供給により脱珪とともに脱 Mn が著しく起こることは実験室的にも確かめられており<sup>1), 44)~46)</sup>、また、マンガン鉱石のみの添加においては脱珪に伴う Mn の還元はないと報告されている<sup>42)</sup>。塩基度を高めること、または、CaF<sub>2</sub> を添加することによって脱 Mn の抑制が可能となり、マンガン鉱石を用いた場合には Mn の還元率が上昇する<sup>4)</sup>。さらに、生成スラグ中の SiO<sub>2</sub> の活量が低下するため脱珪が促進される。実操業規模の脱珪処理においても塩基

42) 山田健三, 岩崎克博, 大槻 満, 伊藤春男: 鉄と鋼, **69** (1983), S 899.

43) 佐藤信吾, 井上 隆, 名木 稔, 木下和宏, 伊藤秀雄, 河内雄二: 鉄と鋼, **68** (1982), S 129.

44) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, **69** (1983), 1129.

45) 張 柏汀, 井上博文, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, **66** (1980), S 910.

46) 佐藤 彰, 荒金吾郎, 郡 宗幸, 尾崎 太, 吉松史朗: 鉄と鋼, **69** (1983), S 136.

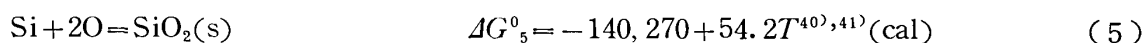
度調整により脱 Mn 反応の抑制<sup>6),13),16),24),29),35)</sup>, 脱珪反応の促進<sup>10),22),24)</sup>が, さらに, 脱りん反応が起こっており<sup>8),28),35)</sup>, 転炉スラグを用いても復りんは認められなかった<sup>15),24)</sup>と報告されている. また, 脱硫が進行しており<sup>6),35)</sup>, 高炉スラグが混入しても復硫を抑えることができる<sup>26),31)</sup>. 塩基度の上昇によりスラグ中の全鉄濃度が低下し鉄損失が少なくなる<sup>6),6),35)</sup>が, これは FeO の活量係数の増加による<sup>8)</sup>と推論している.

ガス攪拌を行いつつ酸素を上吹きし, 固体脱珪剤を上部から連続供給あるいは injection した実験<sup>8)</sup>では, CaO/SiO<sub>2</sub> 比が 0.8 以上でスロッピングが起きるので CaO/SiO<sub>2</sub> 比=0.6 で処理を行っている. 主剤にマンガン鉱石を用いた高炉溶銑脱珪<sup>10)</sup>では, CaO/SiO<sub>2</sub> 比が 0.9 以上でスラグの粘性が大きくなり, マンガン鉱石の還元率が著しく低下している. しかし, 石灰と鉄鉱石の混合フラックスを酸素と窒素の混合ガスで injection した実験では塩基度が高くてもスラグ中の鉄濃度が低ければスロッピングは起らないことを示しており<sup>30)</sup>, さらに, CaO/SiO<sub>2</sub> 比が 1 以下では Mn の酸化ロスが大きくなっている<sup>29)</sup>. 砂鉄と石灰の混合フラックスを injection した実験<sup>26)</sup>では, 高炉スラグの混入による復硫防止のため, CaO/SiO<sub>2</sub> 比=0.8~1.0 が望ましいとしている. スラグの流動性を考えれば, ミルスケールによる高炉溶銑脱珪<sup>1)</sup>では CaO/SiO<sub>2</sub> 比=0.2~0.4, 副剤として転炉スラグを用いた実験<sup>15)</sup>では CaO/SiO<sub>2</sub> 比=0.5 と報告されている. CaF<sub>2</sub> および B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加は生成スラグの流動性を改善することが目的である. スラグの流動性の向上により反応効率の上昇<sup>42)</sup>, スラグのフォーミングの抑制<sup>47)</sup>, あるいは排滓性の向上による作業性の改善<sup>17)</sup>が可能となる. CaF<sub>2</sub> 添加により FeO の活量係数が大きくなり, スラグ中の鉄濃度が下って鉄歩留りが良くなる. 酸素を上吹きしながら, CaO+ミルスケール+CaF<sub>2</sub> の混合フラックスを窒素で injection する実験において, CaO/SiO<sub>2</sub> 比=1.2 で脱りんを進め, 脱 Mn を抑制して鉄歩留りよく脱珪できる<sup>35)</sup>のは CaF<sub>2</sub> 添加の効果が大きいためと考えられる.

脱珪スラグを焼結工程で再利用するためには, 脱珪スラグ中にりん, 硫黄が存在することは好ましくない. そこで, CaO などの塩基性酸化物の添加を避け, 脱珪スラグの融点を低下させ低粘度スラグを得る目的で, 酸化鉄と B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を混合したフラックスを溶銑鍋に添加した報告がある<sup>34)</sup>. スラグ中の酸化鉄および Mn 濃度はいずれも約 18~19% とかなり高いが, 焼結工程における SiO<sub>2</sub> 源としての使用は可能であると述べている.

### 4.3 酸素ポテンシャル

スラグ-メタル間の脱珪平衡を(5)式の分子式で表わすと, その平衡定数  $K$  は(6)式となる.



$$K = a_{\text{SiO}_2(\text{s})} / \{a_{\underline{\text{Si}}} \cdot a_{\underline{\text{O}}}^2\} \quad (6)$$

ここで  $a_i$  は純粋な  $i$  成分を基準とした時の活量,  $a_j$  はメタル中の  $j$  成分の 1 wt% 基準の活量を表わす. (6) 式を(7)式のように変形し, これを silicate capacity,  $C_{\text{Si}}$  と定義すると, Si の分配比  $L_{\text{Si}}$  は(8)式で与えられる.

$$C_{\text{Si}} \equiv (\% \text{Si}) / (a_{\underline{\text{Si}}} \cdot a_{\underline{\text{O}}}^2) = K \cdot (\% \text{Si}) / \{N_{\text{SiO}_2} \cdot \gamma_{\text{SiO}_2(\text{s})}\} \quad (7)$$

$$L_{\text{Si}} \equiv (\% \text{Si}) / [\% \text{Si}] = C_{\text{Si}} \cdot f_{\underline{\text{Si}}} \cdot a_{\underline{\text{O}}}^2 \quad (8)$$

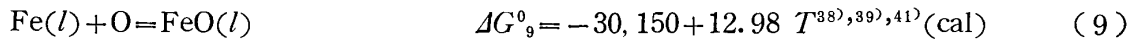
ここで,  $(\% \text{Si})$ ,  $N_{\text{SiO}_2}$  および  $\gamma_{\text{SiO}_2}$  はそれぞれスラグ中の Si の重量%, SiO<sub>2</sub> のモル分率および活量係数を表わす.  $f_{\underline{\text{Si}}}$  は鉄中の Si の活量係数であり, 相互作用助係数<sup>41)</sup>を用いて求めることができる.

47) 北村信也, 大河平和男, 田中 新, 平居正純: 鉄と鋼, 69 (1983), S 135.

Timucin と Morris<sup>48)</sup> は CaO-FeO-SiO<sub>2</sub> 系スラブ中の SiO<sub>2</sub> と FeO の活量を 1,450°C で報告している。彼らの値から SiO<sub>2</sub> の活量係数を求め  $\Delta G^0$  および (7) 式によって  $C_{Si}$  が求まる<sup>49)</sup>。Sommerville と Kay<sup>50)</sup> は CaO-CaF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 系スラグ中の SiO<sub>2</sub> の活量を 1,450°C で求めており、この値から同様に  $C_{Si}$  が求まる<sup>49)</sup>。

(%CaO)/(%SiO<sub>2</sub>) 比が 0.5 および 1.0 で Fe<sub>2</sub>O 濃度が約20%以下では  $C_{Si}$  は Fe<sub>2</sub>O 濃度に依存せずにそれぞれ 7.2 および 8.0 と求められる。この値と (8) 式により (%CaO)/(%SiO<sub>2</sub>) 比が 0.5 および 1.0 の低 FeO 濃度スラグと炭素飽和溶鉄間の Si の分配比が  $a_O$  の関数として求められている<sup>49)</sup>。

CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系スラグ中の FeO の活量は 1,600°C について, Oeters<sup>51)</sup> が報告している。その値を用い、正則溶体近似によって 1,450°C における FeO の活量係数を求めた。(9) 式の反応の  $\Delta G^0$  の値を用いることにより、CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系スラグ中の FeO と溶鉄間の平衡で決まる酸素ポテンシャルとスラグ中の FeO 濃度の関係が得られている<sup>49)</sup>。ただし、溶鉄の活量  $a_{Fe(l)} = 1$  とせず、炭素飽和溶鉄における Fe のモル分率を用いて、 $a_{Fe(l)} \doteq N_{Fe} = 0.82$  としている。



従来報告されている他元素の capacity を用いることにより、脱珪処理時の他元素の挙動を知ることができる。

1,550°C における CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系スラグ-溶鉄間の硫黄の分配平衡実験の測定値<sup>52)</sup> から (10) 式で定義される sulfide capacity,  $C_S$  を求めることができる<sup>49)</sup>。 $C_S$  と硫黄の分配比,  $L_S$  との関係は (11) 式で与えられる。

$$C_S \equiv (\%S) \cdot a_O / a_S \quad (10)$$

$$L_S \equiv (\%S) / [\%S] = C_S \cdot f_S \cdot a_O \quad (11)$$

1,550°C ~ 1,650°C での MgO 飽和 CaO-FeO-SiO<sub>2</sub> 系スラグ-溶鉄間のりん<sup>53), 54)</sup>、マンガン<sup>55)</sup> およびバナジウム<sup>56)</sup> の分配平衡実験値を用いて、(12), (14), および (16) 式で定義される phosphate capacity,  $C_P$ <sup>57), 58)</sup>、manganate capacity,  $C_{Mn}$ <sup>59)</sup> および vanadate capacity,  $C_V$ <sup>56)</sup> のスラグ組成、温度依存性が報告されている。 $C_P$ ,  $C_{Mn}$ ,  $C_V$  と P, Mn, V の分配比との関係はそれぞれ (13), (15), および (17) 式で表わされる。ただし、脱バナジウム生成物として VO<sub>2.5</sub> を考えた。

$$C_P \equiv (\%P) / \{a_P \cdot a_O^{5/2}\} \quad (12)$$

$$L_P \equiv (\%P) / [\%P] = C_P \cdot f_P \cdot a_O^{5/2} \quad (13)$$

48) Timucin, M.; Morris, A. E.: Metal. Trans., **1** (1970), 3193.

49) Suito, H.; Inoue, R.: The Second Japan-China Symposium on Science and Technology of Iron and Steel, Nov. (1983), 249, Tokyo [日本鉄鋼協会]

50) Sommerville, I. D.; Kay, D. A. R.: Metal. Trans., **2** (1971), 1727.

51) Oeters, F.: *Physikalische Chemie der Eisen- und Stahlerzeugung*, Düsseldorf (1964), 165.

52) St. Pierre, G. R.; Chipmon, J.: J. Metals, **8** (1956), 1474.

53) 水渡英昭, 井上 亮, 高田 稔: 鉄と鋼, **67** (1981), 2645.

54) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, **70** (1984), 186.

55) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, **70** (1984), 672.

56) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, **68** (1982), 1532.

57) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, **70** (1984), 366.

58) 水渡英昭, 井上 亮: 未発表

59) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, **70** (1984), 831.

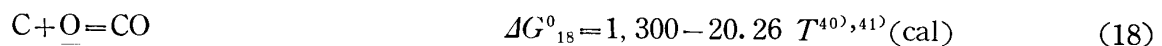
$$C_{Mn} \equiv (\%Mn) / \{a_{Mn} \cdot a_O\} \quad (14)$$

$$L_{Mn} \equiv (\%Mn) / [\%Mn] = C_{Mn} \cdot f_{Mn} \cdot a_O \quad (15)$$

$$C_V \equiv (\%V) / \{a_V \cdot a_O^{5/2}\} \quad (16)$$

$$L_V \equiv (\%V) / [\%V] = C_V \cdot f_V \cdot a_O^{5/2} \quad (17)$$

$C_S$  は温度依存性がほとんどないと考えられる<sup>60)</sup>ので、St. Pierre らの値<sup>52)</sup>をそのまま用い、 $C_P$ ,  $C_{Mn}$  および  $C_V$  は 1,450°C に外挿して求めた値を用いて、(11), (13), (15) および (17) 式より CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系スラグで CaO/SiO<sub>2</sub> 比 = 0.5 および 1.0 の場合の  $L_S$ ,  $L_P$ ,  $L_{Mn}$  および  $L_V$  と  $a_O$  の関係が求められている<sup>49)</sup>。CaO/SiO<sub>2</sub> 比 = 1 では Fe<sub>2</sub>O 濃度が 1 % と低くても  $L_{Si}$  は約 3,000,  $L_S$  は約 300 と高い。同じ  $L_{Si}$  を CaO/SiO<sub>2</sub> 比 = 0.5 で得るためには Fe<sub>2</sub>O 濃度が約 3 % 必要で、 $L_S$  は約 50 まで低下する。いずれの場合にも  $L_{Mn}$ ,  $L_P$  および  $L_V$  は低く、計算上は CaO/SiO<sub>2</sub> 比 = 0.5 ~ 1.0 では脱 P, 脱 Mn, 脱 V は起らない。(18) 式で表わされる C ( $a_C = 1$ ) - CO ( $P_{CO} = 1 \text{ atm}$ ) 平衡で決まる酸素ポテンシャルの下ではほとんど脱珪は起こらず、脱硫のみが起こることがわかる。

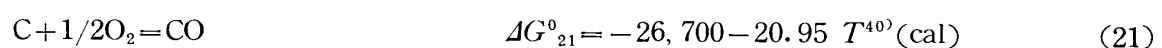
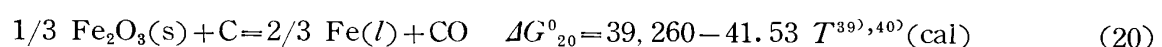
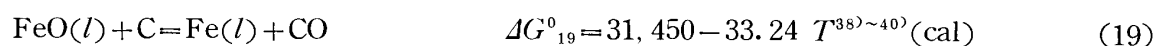


同様に、MgO 飽和 CaO-Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系スラグ-溶鉄間の分配平衡実験から求められた  $L_P$ <sup>53)</sup>,  $L_V$ <sup>56)</sup>, および CaO-Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系スラグ中の Fe<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub> の活量値<sup>50)</sup> から求められた  $L_{Si}$  を 1,350°C まで外挿して、Fe-FeO 平衡で決まる酸素ポテンシャル下での CaO(+MgO)-Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系スラグ-炭素飽和溶鉄間の  $L_P$ ,  $L_V$ ,  $L_{Si}$  が求められている<sup>56)</sup>。その結果、メタル中に炭素が飽和濃度まで存在することにより、メタル中の  $f_P$  の値が著しく増加して  $L_P$  は大きくなるが、 $L_V$  は  $f_V$  の値が逆に低下するため  $L_P$  よりかなり低くなる。

高炉溶鉄樋でミルスケールの吹き付けにより脱珪処理を行い、固体電解質を用いて  $a_O$  を実測した報告<sup>60)</sup>によれば、 $a_O = 2 \sim 3 \text{ ppm}$  である。また、溶鉄鍋でガス攪拌を行いながら酸素を上吹きし、ミルスケールを連続上部投入または injection 法で添加した実験においては  $a_O = 1.3 \sim 5 \text{ ppm}$  となっている。しかし、高炉鉄床脱珪において脱珪剤を空気で吹き付けた場合、CaO/SiO<sub>2</sub> 比 = 0.5 で Fe<sub>2</sub>O 濃度は約 6 % 以下と報告されており<sup>15)</sup>、溶鉄鍋で窒素攪拌しながら酸素上吹きし、固体脱珪剤を添加した実験では CaO/SiO<sub>2</sub> 比 = 1.2 で 5 ~ 12 % となっている<sup>3)</sup>。溶鉄中の酸素ポテンシャルは C-CO 平衡で決まる酸素ポテンシャルよりは高いが、スラグ中の FeO と溶鉄との平衡で決まる酸素ポテンシャルよりもかなり低くなっている。

#### 4.4 温 度

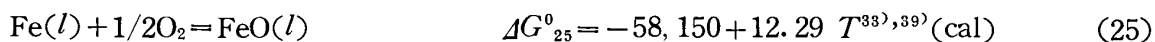
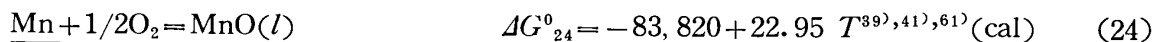
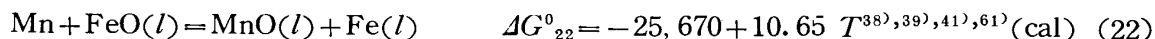
(1) ~ (4) 式の脱珪反応は発熱反応であり、これに対し (19), (20) 式で表わされる FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> による脱炭反応は吸熱反応で、低温ほど脱炭は抑えられる。(21) 式の酸素による脱炭反応は発熱反応である。



(22) ~ (24) 式で表わされる FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> による脱 Mn 反応および (25) 式で表わされる O<sub>2</sub>

60) 山田健三, 岩崎克博, 中村博巳, 山瀬 治, 栗山伸二, 小倉英彦: 鉄と鋼, 68 (1982), S955.

と Fe の反応はいずれも発熱反応である。



低温処理ほどスラグの流動性が悪くなり、反応効率の低下、スラグのフォーミング、あるいは排滓における作業性の低下などに関し対策を考えなければならない。るつぼ中の溶銑に CaO-FeO 混合フラックスを上置きして行った脱珪実験結果<sup>18)</sup>から、メタル中の Si の酸化反応速度は明らかに滓化不良が認められた 1,350°C を除いて、1,400°C~1,500°C での温度の影響は小さく、最終到達 Si 濃度もほぼ同程度になっている。

高炉樋脱珪<sup>19)</sup>、機械攪拌しながらミルスケールまたは焼結鉱を添加した溶銑鍋内脱珪<sup>34)</sup>、石灰と鉄鉱石を酸素と窒素の混合ガスを用いてトピードカー内で injection する方法<sup>31)</sup>においては、いずれの場合も脱珪酸素効率が上昇するほど、(1)~(4)式の脱珪反応に用いられる酸素源が多くなる結果、発熱するので温度降下は少ない。また、添加 CaO 量が少ないほど温度降下は少ないと報告されている。脱珪酸素効率の高い固体脱珪剤の窒素による injection では高炉樋脱珪法よりも温度降下量は少ない<sup>10)</sup>。固体脱珪剤による処理では、脱珪剤の顕熱および融解熱、脱炭による吸熱と脱珪反応(脱 Mn 反応)による発熱とのバランスで温度降下量が決定され、脱珪量が多いほど脱珪剤量が必要となり、温度降下は大きくなる<sup>7),10),32),33)</sup>。しかし、高炉溶銑樋における脱珪処理では、脱珪しない場合と比べ温度降下に顕著な差はなかったと報告されている<sup>13),20)</sup>。

酸素のみによる脱珪処理では(4)式による脱珪反応により、脱珪酸素効果が上がるほど温度は上昇している<sup>28),32)</sup>。酸素を上吹きした場合、(21)式の脱炭反応が促進されると同時に、炉内の  $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2$  による CO の二次燃焼比率が高くなり、昇温脱珪が可能となると報告されている。酸素のみを injection すると、浴の静鉄圧によって(21)式の CO ガス発生は抑えられるが<sup>32)</sup>、生成スラグ中の MnO 濃度が約19%と高いことから、(24)式あるいは羽口近傍で(25)式によって生成した FeO による(22)式の脱 Mn 反応による発熱が(4)式の脱珪反応による発熱に加えられて昇温する。また、脱珪量が多いほど温度上昇は大きい<sup>32)</sup>。

#### 4.5 脱珪剤添加方法および脱珪反応機構

CaO と鉄鉱石の混合フラックスを上置きして溶銑の脱珪速度を検討したるつぼ実験結果<sup>18)</sup>から、スラグ中の FeO 濃度が高い領域ではメタル中 Si の移動律速であり、Si の酸化反応速度はメタル側の攪拌力のみ依存して変化するが、FeO 濃度が低下するにつれて FeO の移動律速も加えた混合律速となり、低 FeO 濃度領域では完全にスラグ側の移動律速になると報告されている。高炉樋において高炉スラグ分離後から高炉樋終点部までの脱珪酸素効率、脱珪量とスラグ中の FeO 濃度との関係が上記の理由によって説明されている<sup>18)</sup>。溶銑鍋において機械攪拌を行いながら、ミルスケールまたは焼結鉱を添加した実験<sup>34)</sup>からは溶銑中の Si が高い領域では酸素供給律速であるが、Si 濃度が低くなると Si の移動律速になる。攪拌の強化は前者に対しては溶銑と供給酸化鉄との接触面積の増大による酸素供給速度の上昇、後者に対しては Si の移動促進に

61) Barin, I.; Knacke, O.: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, (1973) [Springer-Verlag, Berlin]

効果があると論じている。ガス攪拌を行いながら脱珪剤を上部添加した実験でも、低 Si 濃度領域では Si の移動律速であることを示している<sup>8)</sup>。

酸素源の上部添加では脱珪反応がスラグ-メタル間に限定され、攪拌力が弱いと脱珪剤量の増加による反応界面積の増大は期待できず、低 Si 領域で溶銑中 Si の拡散律速になって<sup>8),34)</sup>、スラグ中の未反応の FeO 濃度が増加する<sup>8)</sup>。

脱珪剤を酸素と窒素の混合ガスによって injection した場合のメタル中の Si 濃度と脱珪酸素効率との関係から、高 Si 濃度領域では酸素源の供給律速、低 Si 濃度領域では Si の拡散律速と考えている<sup>30)</sup>。また、酸素のみを injection する場合、酸素供給速度が低ければ低 Si 濃度領域までは酸素供給律速で脱珪反応が進行する<sup>32)</sup>。

酸素を injection した場合の反応機構はつぎのように説明されている<sup>43)</sup>。吹込まれた酸素は火点近傍で FeO, SiO<sub>2</sub>, MnO を生成するのに消費されるが、静鉄圧によって CO 発生反応である脱炭反応は抑制される。FeO, MnO は浮上中脱珪反応に寄与し、浮上後は補足的に FeO による脱珪反応が起こる。実操業規模および小型溶解炉における脱珪実験において、溶銑中に浮上している酸化物を採取、分析しつぎのような説明がなされている<sup>32)</sup>。吹き込まれた酸素は羽口で一旦 FeO となり、この FeO が脱珪、脱 Mn に寄与し、浮上中は FeO は脱珪反応に用いられるものの MnO は Fe によって還元されてしまう。トップスラグ中の FeO 濃度は低いので、トップスラグによる脱珪反応は補足的に進行するにすぎない。また同様に、溶銑中の浮遊酸化物の解析からつぎのように考えられている<sup>62)</sup>。吹き込まれた酸素によって FeO, SiO<sub>2</sub>, MnO, CO が生成し、FeO は浮上中および浮上後も脱珪、脱 Mn 反応に寄与する。いずれの考えも浮上中の FeO による脱珪反応を考えており、これを酸化鉄の injection にあてはめることができる。Injection 法では反応界面積の飛躍的な増大によって反応速度が著しく大きくなり<sup>18)</sup>、スラグの浮上過程<sup>18),32),43),62)</sup>、およびトップスラグ-メタル間<sup>32),43),62)</sup>でも反応が進行するため、トップスラグ中の FeO 濃度が低く FeO 移動律速の領域でも反応が進行すると考えられる<sup>18)</sup>。

なお、高炉樋終点部で脱珪剤を添加して、溶銑の落下エネルギーによる攪拌で脱珪を行った実験では、脱珪剤原単位とメタル中 Si 濃度の関係から脱珪反応は Si の拡散律速であると報告されている<sup>23)</sup>。さらに出銑速度を増すことによって攪拌が強化され脱珪率は上昇する。

#### 4.6 脱珪酸素効率

脱珪酸素効率は前述したように脱珪剤として添加された全酸素量に対する  $\text{Si} \rightarrow \text{SiO}_2$  の脱珪反応に用いられた酸素量の割合であり、この値が高いほど Si が優先的に酸化除去されたことを表わす。

初期 Si 濃度が高いほど脱珪酸素効率は上昇する<sup>10),18),24)</sup>が、Si 濃度の低下とともに減少している<sup>8),18),20),22),29),30)</sup>。これは高 Si 濃度領域では FeO の拡散律速であるのに対し、低 Si 濃度領域ではメタル側 Si の拡散律速となり、未反応の FeO が増加するためであると考えられる。脱珪剤原単位<sup>16),18)</sup>および脱珪剤供給速度<sup>24),32)</sup>が大きいほど、脱珪量が多くなって Si 濃度が低下し、未反応 FeO も増加するため脱珪酸素効率は低下する。いずれの場合も攪拌力を強化する<sup>6),10),15),34),60)</sup>、あるいは脱珪剤供給速度を低下させる<sup>24),32)</sup>ことにより、脱珪酸素効率は上昇すると思われる。石灰と鉄鉱石を酸素と窒素の混合ガスで injection する場合、キャリアーガス中の酸素を富化することにより、鉄鉱石の滓化が助長されて脱珪酸素効率が上昇すると報告されている<sup>30)</sup>。生成スラグの塩基度が高いほど脱珪が促進され脱珪酸素効率は上昇する<sup>10),22),24)</sup>。

#### 4.7 スラグのフォーミング

62) 大貫一雄, 山本里見, 有馬良士, 中村 泰: 鉄と鋼, 69 (1983), S 904.

スラグのフォーミング現象は鉄歩留りの低下, 処理時間の延長, 作業性の低下の原因となる。気泡の生成は脱炭反応により発生する CO ガス, 脱珪剤の上部添加において浴の攪拌のために吹き込まれる窒素, および脱珪剤の injection におけるキャリアーガスによって起こる。実験室規模でのるつぼ実験において 30% 以上の高 FeO 濃度のスラグに一定流量のガスを吹き込んだ場合, Ar よりも Ar + 3% H<sub>2</sub> の方がスラグは泡立ちやすいと報告されている<sup>63)</sup>。その理由は生成される気泡寸法の減少にもとづく気泡の合体, 消滅速度の低下, および還元によって生ずる金属鉄粒子が気泡面に存在することにより気泡の合体を妨げると推論している。

同様の実験から, 酸化性 < 中性 < 還元性ガスの順にスラグは泡立ちやすくなると報告されている<sup>64)</sup>が, Ar に比べて CO, CO<sub>2</sub> がスラグのフォーミングを助長すると述べている研究もある<sup>47)</sup>。いずれの研究からも, 脱炭反応で発生する CO の方が吹き込まれた窒素よりもスラグのフォーミングに寄与することがわかる。スラグ組成としては SiO<sub>2</sub> 飽和領域に近いほど泡立ちやすいが, スラグの泡立ちやすさは粘度の増加には必ずしも対応せず, スラグの表面張力と相関を持つと論じられている<sup>63), 64)</sup>。FeO 25% 以上で CaO/SiO<sub>2</sub> 比 = 0~1.0 の CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系スラグへの CaF<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> あるいは Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加によりスラグは泡立ちやすくなるが, MgO の添加は影響をおよぼさないと報告されている<sup>63)</sup>。スラグ融体の表面張力の低下が大きいほど泡の寿命は長くなり泡立ちが高くなることが示されている<sup>63)</sup>。

スラグのフォーミングを抑制する方法は, 脱珪酸素効率を上げて Si の優先酸化を促進することによる脱炭反応の抑制が考えられる<sup>34)</sup>。酸素を injection することにより, 静鉄圧を利用して脱炭反応を抑制しながら温度を上昇させ, 温度降下による溶銑中炭素の析出およびスラグ中への懸濁を防ぐことも有効である<sup>34)</sup>。FeO 濃度を高くしてスラグの表面張力を上昇させると, 脱炭が助長されずにスラグのフォーミング高さは低くなる<sup>63), 64)</sup>。スラグ層への空気吹込みによっても抑制は可能である<sup>22), 64)</sup>。CaO を添加して CaO/SiO<sub>2</sub> 比を上昇させるか, 逆に SiO<sub>2</sub> 濃度を増してスラグの流動性を低下させる方法も考えられる<sup>47)</sup>。さらに, 中間除滓を行ってスラグ量を減じることにより, スラグの泡立ち量を減少させる方法も考えられている<sup>64)</sup>。

## 5. 他元素の挙動

### 5.1 鉄, マンガン, チタン

高炉鉄床においてスラグ分離後に脱珪剤を添加して溶銑樋および溶銑鍋への落下による攪拌で脱珪する方法では, CaO/SiO<sub>2</sub> 比 = 0.1 で約 27% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO/SiO<sub>2</sub> 比 = 1.0 で約 11% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 程度の濃度を示すが, 空気によりミルスケールを吹き付けた場合, CaO/SiO<sub>2</sub> 比 ≤ 0.2 で 6~17% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, さらに転炉スラグを混合して吹き付けると, CaO/SiO<sub>2</sub> 比 = 0.3~1.0 で Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 7% 以下となっている<sup>15)</sup>。同様に, 砂鉄と製鋼二次精錬スラグを高炉溶銑樋終点部で添加すると, CaO/SiO<sub>2</sub> 比 = 1.8 でスラグ中の全鉄濃度が 2% 以下になっている<sup>6)</sup>。高炉溶銑樋終点部で焼結鉱を空気を用いて落下溶銑流に吹き付けた実験では, CaO/SiO<sub>2</sub> 比 = 0.4~0.6 で全鉄濃度は 10~20% であり, MnO 濃度も 10~15% と高い。この方法で CaO を混合したマンガン鉱石を吹き付けると, CaO/SiO<sub>2</sub> 比 = 0.3~1.0 で全鉄濃度は 5% 以下であるが, MnO 濃度は 10~20% となることが報告されている<sup>10)</sup>。

溶銑鍋で機械攪拌しながらミルスケールのみを添加すると, CaO/SiO<sub>2</sub> 比 < 0.1 で全鉄濃度 18%, MnO 濃度 19% になっている<sup>32), 34)</sup>。窒素で攪拌しながら焼結鉱を添加すると, CaO/SiO<sub>2</sub> 比

63) 原 茂太, 生田昌久, 北村光章, 荻野和巳: 鉄と鋼, **69** (1983), 1152.

64) 伊藤幸良, 伊藤秀雄, 河内雄二, 佐藤信吾, 井上 隆, 名木 稔: 鉄と鋼, **67** (1981), S 929.

$=0.2\sim0.3$ で全鉄濃度は20%, MnO 濃度は10%であった<sup>10)</sup>。窒素で攪拌しながら酸素上吹きを併用して固体脱珪剤を添加すると、酸素のソフトブローでは  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比 $<0.1$ で全鉄濃度は23%,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比 $=1.2$ で12%であるのに対し、ハードブローでは  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比 $<0.1$ で18%,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比 $=1.2$ で5%まで低下し<sup>35)</sup>、マンガンの分配比も同様の傾向を示す。攪拌が強化されたと同時に酸素が脱珪剤の滓化を促進する<sup>29)</sup>ことがわかる。

焼結鉱粉を窒素で injection すると塩基度 ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比) が約0.4と低いにもかかわらず、全鉄濃度、MnO 濃度はそれぞれ5%以下となる<sup>10)</sup>。酸素のみを injection すると  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比 $<0.1$ でそれぞれ3.5%および15%になる<sup>32)</sup>。

溶銑の落下エネルギーによる攪拌を利用した高炉溶銑樋脱珪では、生成スラグの塩基度が鉄損失に大きく影響し<sup>6)</sup>。また、塩基度が高くなるほど、脱Mnが抑制されることから<sup>6), 13), 16), 24), 29), 35)</sup>、Mn 損失量が少なくなる。これに対し、溶銑鍋やトビードカーでの処理では Mn 損失に対しては塩基度の影響もあるが、鉄損失には塩基度<sup>35)</sup>よりも脱珪剤の添加方法、攪拌力が大きく影響することがわかる。

いずれの処理法においても、脱珪量に比例して脱 Mn 量、脱 Ti 量は大きくなる<sup>10), 20)</sup>。また、温度が高いほど脱 Mn 量は少なく<sup>31)</sup>、脱 Ti 量も少ない<sup>10)</sup>。

## 5.2 炭 素

酸化鉄を用いて脱珪処理を行った場合、脱珪量に比例して脱炭量は増加し、脱炭量と脱珪量の比  $\Delta[\%C]/\Delta[\%Si]$  は高炉樋脱珪において約0.7<sup>10)</sup>、溶銑鍋内で機械攪拌を行いながら添加すると0.3~0.6<sup>34)</sup>、窒素により injection すると約0.3となる。高炉樋脱珪では脱珪量にかかわらず、脱炭量は一定で0.15% ( $\Delta[\%C]/\Delta[\%Si]=0.3\sim1.5$ ) という報告もある<sup>20)</sup>。

窒素で攪拌しながら酸素上吹きにより脱珪を行った場合、ソフトブローでは  $\Delta[\%C]/\Delta[\%Si]$  は0.9~1.0、ハードブローにより攪拌を強化すると0.3~0.5となる<sup>35)</sup>。同様の実験で酸素の利用効率を比較すると、酸化鉄の injection の場合よりも約2倍の酸素が脱炭に消費されている<sup>28)</sup>。

酸素のみを injection した場合、ランスの浸漬深さを深くすることにより(21)式の脱炭反応は抑えられ、 $\Delta[\%C]/\Delta[\%Si]=0.4\sim0.8$  となって機械攪拌しながら固体酸化鉄を添加した場合とほぼ同等となる報告がある<sup>32)</sup>。酸化鉄を添加した場合、浴の温度が低下するため、(19)、(20)式の脱炭反応は起こりにくくなる。酸化鉄を injection するとさらに静鉄圧によってCO発生が抑えられ脱炭量は少なくなると考えられる。酸素を上吹きすると(21)式により脱炭反応がおり温度も上昇する。しかし、酸素を injection すればCO発生反応は静鉄圧によって抑制されるので脱炭量は少なくなる。

## 5.3 りん、硫黄

副剤を加え塩基度を上昇させることにより、脱りん<sup>8), 28), 35)</sup> および脱硫<sup>6), 35)</sup> が起こることが報告されている。高炉スラグが混入すると脱珪量の増加とともにスラグの塩基度が低下し、復硫が起こるので、処理中のスラグ塩基度を調整する必要がある<sup>28), 31)</sup>。焼結鉱のみの添加において鉱石中のCaOにより0.01%程度の脱りんが脱珪と同時に進行すると言われている<sup>20), 28)</sup>。

しかし、脱珪処理工程では脱りん、脱硫を極力避け、脱珪スラグは全量焼結工程において再利用するという考え方<sup>34)</sup>もある。脱珪処理における脱りん、脱硫は脱珪スラグの再利用および脱珪後の製鋼プロセスとの関連で行わなければならない。

## 5.4 バナジウム、ニオブ

るつぼ実験から、酸素源のみの添加で脱珪、脱 Mn と同時に脱 V、脱 Nb も起こることが報告

65) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, **69** (1983), 951.

66) Körber, F.; Oelsen, W.: Stahl u. Eisen, **60** (1940), 948.



されている<sup>44)~46), 65)</sup>。バナジウム酸化物は炭素で還元され融点の高い  $\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  (融点  $1,750^\circ\text{C}$ <sup>66)</sup>) として存在することが確認されているが,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を添加してスラグの融点を下げ流動性を良くすることで容易に復バナジウムが起こる<sup>65)</sup>。ニオブを含む炭素飽和溶鉄の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  による脱珪処理後のスラグは半熔融状であり, バナジウム酸化物の場合と異ってメタルとの接触面積が大きくなるため復ニオブ反応が起っている<sup>44)</sup>。

## 7. 結 言

溶鉄の脱珪処理に関する従来の研究を概括し, 以下のことが明らかにされた。

脱珪反応を優先的に起こさせるためには, 低 Si 濃度領域まで酸素供給律速を保つことが有効であり, 脱珪剤供給速度を低下させることによって可能となるが, 処理時間の延長をもたらす。このため, 脱珪剤供給速度を必要以上に低下させず, 攪拌力を強化して反応速度を上昇させることが優先脱珪の必要条件となる。脱珪剤の injection 法は低 Si 濃度までの脱珪を効率良く行える優れた方法であり, 高炉溶鉄樋でまず脱珪した後, injection 法で仕上げ脱珪を行う方法が考えられる。

脱珪剤の主剤に気体酸素を用いれば昇温脱珪が可能であるが脱炭が起こる。これに対し固体酸化鉄によれば温度が低下し脱炭は抑えられる。塩基度を上げることによって脱珪は促進され, 脱 Mn の抑制, 脱りん, 脱硫の進行をもたらすが, 脱珪滓の焼結工程での再利用を考えた場合, スラグ中にはりん, 硫黄が含まれないことが望ましい。酸素を用いるかあるいは酸化鉄を用いるか, および塩基度調整を行うかどうかは, 脱珪処理後の製鋼プロセスに応じて決定されるべきである。

本研究を遂行するにあたり種々有益な議論をいただきました大谷正康教授に深謝致します。